FROM THE FOR PATER PART PROPERTY OF THE PARTY PROPERTY PROPERTY OF THE PARTY PROPERTY PROPERTY OF THE PARTY PROPERTY PROP

JP-A-11-221471

lines 1 to 28, in column 1, on page (2)

[Claims]

[Claim 1] A photocatalyst, wherein the photocatalyst is coated with an organic polymer having hydrophilicity or ion-exchange capacity on a part of the surface of an oxide which produces at least either hydrogen or oxygen, by decomposing water by irradiation of light.

[Claim 2] The photocatalyst according to claim 1, wherein the above-described organic polymer is a fully fluorinated ionomer.

[Claim 3] The photocatalyst according to claim 1, wherein the above-described organic polymer is a fluoro resin having carboxyl group or a sulfo group (sulfonic acid group).

[Claim 4] The photocatalyst according to any one of claims 1 to 3, wherein the above-described oxide is an oxide containing monovalent copper.

[Claim 5] The photocatalyst according to claim 4, wherein the above-described oxide is Cu_2O .

[Claim 6] The photocatalyst according to claim 4, wherein the above-described oxide is a compound represented by a chemical formula CuMO_2 (M: a metal element selected from at least one or more kind of trivalent elements, or a trivalent single metal element or compounded metal

element).

[Claim 7] The photocatalyst according to claim 6, wherein M in the above-described chemical formula are at least one or more kind of metal elements selected from the group consisting of Cr, Mn, Fe, Co, and Ga, or a single metal element or compunded metal element.

[Claim 8] The photocatalyst according to any one of claims 1 to 7, wherein the photocatalyst is in a form of a fine particle with particle size of 0.1 to 10 micron (preferably 0.1 to 1 micron).

from line 41 on column 4 in page (3), to line 48 on column 5 in page (4)

[0021] That is, in order to cause a photocatalytic reaction, at least some of the photocatalyst surface has to be exposed and in other words, if the exposed surface is too small, the catalytically active points are decreased on the contrary and the effect of the present invention is extinguished. Accordingly, it is preferable to properly set the ratio of the catalyst surface which can from the above-described organic polymer membrane. To set such a ratio may be carried out on bases of the weight of the above-described organic polymer to replace for the weight of the photocatalyst. For example, in case of using Nafion, which is described later, as the organic polymer, Nafion in an amount equivalent to 4 to 6 wt% to

the amount of the catalyst is appropriate. Further, the film thickness of Nafion to coat the surface of the catalyst is not specifically defined.

[0022] As the organic polymer having hydrophilicity according to the present invention, organic polymers having a hydrophilic group such as -COOH, -OH, -NH₂, - NHCONH₂, -(OCH₂CH₂)_n-, -SO₃H, -SO₃M, -OSO₃H, -OSO₃M, -COOM, -NR₃X (M : an alkali metal or -NH₄, R : an alkyl group, X : a halogen), phosphonic acid group, a quaternary ammonium group, and the like, are mentioned, however it is not restricted to these examples.

[0023] Further, as the organic polymer having ion exchange capacity according to the present invention, organic polymers having an ion exchangeable functional group such as -SO₃H, -COOH, phosphonic acid group, -CH₂N⁺(CH₃)₃Cl⁻, -CH₂N⁺(CH₃)₂C₂H₄OH/Cl⁻, -CH₂N(CH₃)₂, a quaternary ammonium group, and the like, are mentioned. However, it is not restricted to these examples. Among these organic polymers, the above-described effect is especially large in case of the photocatalyst (according to claim 2) coated with a fully fluorinated ionomer, and in case of the photocatalyst (according to claim 3) coated with fluoro resin having carboxyl group (-COOH) and/or a sulfo group (sulfonic acid group -SO₃H). Because such photocatalysts are excellent in chemical resistance,

FROM T !!DA PAT(飯田国際特許事務所)

oxidation decomposition resistance, and reduction decomposition resistance and therefore, they are preferable.

[0024] As the fully fluorinated ionomer according to the present invention, organic polymers represented by the following chemical formula: $-((CF_2CF_2)_x-(CF_2CF)_y) ((OCH_2CFCF_3)_m-O-(CF_2)_n-X (m = 0, 1; n = 1 to 5; X = -COOH,$ $-SO_3H$, and their derivatives), are mentioned. More particularly, for example, perfluorosulfonic acid derivatives $(-Rf(OCF(CF_3)CF_2)_xOCF_2CF_2SO_3Na$ (trade name: Nafion; Rf : a fluorinated hydrocarbon group) manufactured by DuPont and their improved products (perfluorocarboxylic acid or its derivatives, perfluorosulfonic acid or its derivatives into which carboxylic acid group or its derivatives are partially introduced are preferable. [0025] Nafion and its improved products are representative examples of the fully fluorinated ionomer (according to claim 2) and the fluoro resin (according to claim 3) having carboxyl group(-COOH) and/or a sulfo group (sulfonic acid group $-SO_3H$). Since Nafion and its improved products are excellent in chemical resistance, oxidation decomposition resistance, and reduction decomposition resistance, they are not deteriorated even if they are immersed in water for a long time just like a photocatalytic reaction experiment. Further, they are not

deteriorated by a hole and an electron generated by the photocatalytic reaction.

[0026] Further, since Nafion and its improved products are hydrophilic polymers, being different from hydrophobic polymer, they can take water which is a reaction substance on the surface of the catalyst, without repelling water. That is, organic polymers are easy to introduce the above-described hydrophilic groups. Further, the organic polymers having hydrophilicity are easy to be dissolved in a solvent of water, an alcohol, or the like, and easy to coat on the surface of a photocatalyst in a solution state. Accordingly, they are preferable.

from line 49 in column 6 on page (4), to line 49 in column 8 on page (5)

[0033]

[Example 1]

The photocatalyst of the present example was a photocatalyst which is coated the above-described Nafion, which is an organic polymer having hydrophilicity and ion exchange capacity, in a part of the surface of a fine particle oxide (Cu₂O) having a particle diameter of 10 μ m or less. Further, the photocatalyst had catalytic activity in a visible light region.

(1) A method for producing a photocatalyst of the present example.

FROM T LIDA FAT (数田国際特許事務所)

Nafion was coated in mottled on the surface of a finely particle $\mathrm{Cu_2O}$ having a particle diameter of 10 $\mu\mathrm{m}$ or less by the following method. At that time, Nafion was coated on the surface of $\mathrm{Cu_2O}$ two times but not was coated at one time, so as to form the coating in mottled as uniform as possible (distributed in the entire surface of $\mathrm{Cu_2O}$).

[0034] At first, 0.5 g of a fine particle $\mathrm{Cu_2O}$ and 0.01 g of Nafion were weighed, and were added to 15 ml of isopropyl alcohol. Then the mixed sample was put under the reduced pressure with a rotary evaporator till the sample (i.e. a substance on which Nafion was coated in mottled on the surface of the fine particle $\mathrm{Cu_2O}$) dries. Next, the dried sample was added to the mixture of 0.01 g of Nafion and 15 ml of isopropyl alcohol, then the sample was put under the reduced pressure with a rotary evaporator till the sample dries. The photocatalyst the present invention produced by the above.

[0035] Further, Nafion of 4 wt% to the fine particle $\mathrm{Cu_2O}$ was coated in mottled in the present example.

(2) Evaluation of catalytic activity

The catalytic activity of the produced photocatalyst was evaluated with a closed circulation system catalytic reaction apparatus by producing hydrogen and oxygen using pure water as a reaction solution as follows.

FROM T. LIDA FAT (飯田画牌特許事務所)

[0036] At first, 0.5 g of the produced photocatalyst was added to 300 ml of pure water, and light was irradiated to the solution from the outside, stirring with a magnetic stirrer. At that time, 500 W xenon lamp was used as a light source, and a reaction tube produced by Pyrex glass was used. Further, light ray, which wavelength of 460 nm or less was cut by a filter, was irradiated thereto. Then, the analysis (detection and quantitation) of produced hydrogen and oxygen was carried out by gas chromatography. As a result of the analysis, generation of hydrogen and oxygen was found, and the catalytic activity was hydrogen: 14.8 μ mol/h and oxygen: 7.4 μ mol/h.

[0037] For the purpose of comparison, a fine particle ${\rm Cu_2O}$ (conventional photocatalyst) which Nafion is not coated was subjected to the measurement of catalytic activity. The catalytic activity was hydrogen : 1.0 μ mol/h and oxygen : 0.5 μ mol/h. That is, it was confirmed that the photocatalyst of the present invention have much higher catalytic activity in the visible light region than the conventional photocatalyst.

[0038] Further, regarding the photocatalyst of the present invention and the conventional photocatalyst, degradation of catalytic activity with the using was evaluated. It was confirmed that the photocatalyst of the present invention is shown significantly slight

FROM T LIDA PAT (數形享導特許事務所)

degradation of catalytic activity with increase of the using time as comparing with the conventional photocatalyst.

[0039]

[Example 2]

The photocatalyst of this example was a photocatalyst which is coated the above-described Nafion, which is an organic polymer having hydrophilicity and ion exchange capacity, in a part of the surface of a fine particle oxide (CuFeO₂) having a particle diameter of 10 μ m or less. Further, the photocatalyst had catalytic activity in a visible light region.

(1) A method for producing a photocatalyst of the present example.

At first, Cu_2O and Fe_2O_3 were mixed by a prescribed composition ratio, then bared in an inert gas atmosphere (solid phase method) to synthesize a precursor of the photocatalyst (particle $CuFeO_x$).

[0040] In this case, taking evaporation of $\mathrm{Cu_2O}$ during the synthesis into consideration, the amount of $\mathrm{Cu_2O}$ was adjusted to be more than the theoretical amount (the amount of stoichiometric ratio: 2.36 g) by about 10%. That is, 2.60 g of $\mathrm{Cu_2O}$ and 2.64 g of $\mathrm{Fe_2O_3}$ were weighed and put in an alumina boat and bared at $\mathrm{1050^{O}C}$ for 10 hours in nitrogen atmosphere. After that, the synthesized

precursor was crushed to be a fine particle having the particle diameter of 10 $\mu \rm m$ or less by mortar to obtain a fine particle CuFeO₂.

[0041] Next, Nafion was coated in mottled on the surface of the fine particle $CuFeO_2$ by the following method. At that time, Nafion was coated on the surface of CuFeO2 two times but not was coated at one time, so as to form the coating in mottled as uniform as possible (distributed in the entire surface of $CuFeO_2$). At first, 0.5 g of a fine particle $CuFeO_2$ and 0.01 g of Nafion were weighed, and were added to 15 ml of isopropyl alcohol. Then the mixed sample was put under the reduced pressure with a rotary evaporator till the sample (matter which Nafion was coated in mottled the surface of the fine particle CuFeO2) dries. [0042] Next, the dried sample was added to the mixture of 0.01 g of Nafion and 15 ml of isopropyl alcohol, then the sample was put under the reduced pressure with a rotary evaporator till the sample dries. The photocatalyst the present invention produced by the above. Further, Nafion of 4 wt% to the fine particle $CuFeO_2$ was coated in mottled in the present example.

(2) Evaluation of catalytic activity

The evaluation of the catalytic activity was carried out in the same manner as the example 1. It was confirmed that the photocatalyst of the present invention had much

FIGOM IT IIIDA FAT 數田軍學特許事務所。

higher catalytic activity in the visible light region than the conventional photocatalyst (fine paticle CuFeO2 which Nafion is not coated), and that the photocatalyst of the present invention showed significantly slight degradation of catalytic activity with increase of the using time. [0043] Further, photocatalysts, which Nafion is coated in mottled on each surface of a fine particle CuGaO2, CuCrO2, ${\tt CuMnO_2},$ and ${\tt CuCoO_2}$ having the particle diameter of 10 $\mu{\tt m}$ or less, were produced in the same manner. Each obtained photocatalysts were evaluated respectively. It was confirmed that the above-described photocatalysts had much higher catalytic activity in the visible light region than the conventional photocatalyst (Nafion is not coated), and that the photocatalysts of the present invention shows significantly slight degradation of catalytic activity with increase of the using time.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

(43)Date of publication of application: 17.08.1999

(51)Int.Cl.

B01J 35/02 B01J 33/00 C01G 3/02 CO4B 35/45 // B01J 37/02

(21)Application number: 10-026121

(71)Applicant: NIKON CORP

(22)Date of filing:

06.02.1998

(72)Inventor:

SHINOHARA KIYOAKI

TANAKA AKIRA **DOUMEN KAZUNARI** HARA TAKAKAZU

(54) PHOTOCATALYST

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the decrease in catalytic activity accompanied by the increase in used hours, by covering a part of the surface of an oxide, by which water is decomposed at light irradiation to generate at least one of hydrogen and oxygen, with an organic polymer having a hydrophilic nature or an ion exchange capacity. SOLUTION: A part of the surface of an oxide, by which water is decomposed at light irradiation to generate at least one of hydrogen and oxygen, is covered with an organic polymer having a hydrophilic nature or an ion exchange capacity. Thereby, the adsorption of oxygen to the surface of a catalyst is blocked to prevent the decrease in catalytic activity caused by adsorption oxygen. As the organic polymer to be used, a fully fluorinated ionomer is desirable, and a fluororesin having carboxyl group or sulfo group (sulfone group) can be used. As the oxide to be used, an oxide containing monovalent copper, preferably Cu2O, is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平11-221471

(43)公開日 平成11年(1999)8月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	F I
B 0 1 J 35/02		В 0 1 Ј 35/02 Ј
B 0 1 3 00/02		н
33/00		33/00 C
C 0 1 G 3/02		C 0 1 G 3/02
C 0 4 B 35/45		B 0 1 J 37/02 1 0 1 C
C04B 30/40		審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 6 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特顧平10-26121	(71)出顧人 000004112 株式会社ニコン
(22) 出顧日	平成10年(1998) 2月6日	東京都千代田区丸の内3丁目2番3号
		(72) 発明者 篠原 清晃
		東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株
		式会社ニコン内
		(72) 発明者 田中 彰
		東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株
		式会社ニコン内
		(72)発明者 堂免 一成
		神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工
		業大学資源化学研究所内
		最終頁に統く

(54) 【発明の名称】 光触媒

(57)【要約】

【課題】 従来の光触媒よりも高い触媒活性を有し、しかも使用時間の増大に伴う触媒活性の低下を抑制することができる光触媒を提供すること。

【解決手段】 光照射により水を分解して、水素と酸素のうち少なくとも一方を生成させる酸化物の表面の一部に、親水性またはイオン交換能を有する有機高分子を被覆してなる光触媒。

40

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光照射により水を分解して、水素と酸素のうち少なくとも一方を生成させる酸化物の表面の一部に、親水性またはイオン交換能を有する有機高分子を被覆してなる光触媒。

1

【請求項2】 前記有機高分子が全フッ素化イオノマーであることを特徴とする請求項1記載の光触媒。

【請求項3】 前記有機高分子がカルボキシル基または スルホ基(スルホン酸基)を有するフッ素樹脂であることを特徴とする請求項1記載の光触媒。

【請求項4】 前記酸化物が一価の銅を含む酸化物であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の光触媒。

【請求項5】 前記酸化物がCu₂Oであることを特徴とする請求項4記載の光触媒。

【請求項6】 前記酸化物が化学式CuMO₂(M:少なくとも1種または2種以上の3価の元素から選択された金属元素、或いは3価の単一金属元素または複合金属元素)で表される化合物であることを特徴とする請求項4記載の光触媒。

【請求項7】 前記化学式におけるMがCr,Mn,Fe,Co,Gaからなる元素群から選択された、少なくとも1種または2種以上の金属元素であるか、或いは単一金属元素または複合金属元素であることを特徴とする請求項6記載の光触媒。

【請求項8】 粒径が0.1~10ミクロン(好ましくは、0.1~1ミクロン)の微粒子状であることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の光触媒。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、光照射により水を 分解して、水素と酸素のうち少なくとも一方を生成させ る光触媒に関するものである。

[0002]

【従来の技術】現在、エネルギー源としては主として、 石油や石炭等の化石燃料と原子力エネルギーが用いられ ている。しかし、化石燃料は、その埋蔵量が有限であり 枯渇が問題視されている。また、化石燃料は、燃焼させ た際に二酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物等を排出 し、その結果、二酸化炭素は地球の温暖化をもたらし、 窒素酸化物や硫黄酸化物は空気中の水分と反応して硝酸 や硫酸を生成して酸性雨となり、地球環境の破壊をもた らしている。

【0003】また、新しいエネルギー源である原子力エネルギーを利用すべく原子力発電が実用化されているが、安全性や廃棄物処理等の問題を抱えている。このような状況の下で、エネルギー資源枯渇や地球環境破壊の問題を解決する一つの方法として、クリーンなエネルギー源である水素の利用が注目されている。水素は燃焼させても水になるだけであり、環境汚染を引き起こさな

い。なお、この水素を発生させるために、化石燃料等を 用いたのでは意味がないことは言うまでもない。

【0004】埋蔵量が有限である化石燃料に対して、太陽光は無尽蔵にあり、水も地球には大量にある。そこで、太陽光のエネルギーを利用して水を分解することにより水素を生成すれば、前記の各問題を解決することができる。そして、太陽光のエネルギーを利用して水を分解する手段の一つとして水分解用の光触媒がある。光触媒は一種の半導体であり、そのバンドギャップ以上のエネルギーを吸収すると、ホール(正孔)とエレクトロン(電子)を生成し、ホールが水を酸化して酸素を生成し、エレクトロンが水を還元して水素を生成する機能を有する。

【0005】ところで、地表で得られる太陽光は、波長500m付近にピークを持つスペクトル分布を示す。また、その分布割合は、紫外線領域(波長400m未満)が約5%、可視光領域(波長400m以上、750m未満)が約43%、赤外線領域(波長750m以上)が約52%である。そのため、太陽光を効率良く利用するためには、バンドギャップのエネルギーが前記分布割合が大きい可視光領域以上(波長400m以上)の光エネルギーに相当する光触媒(可視光領域で触媒活性を有する光触媒)が望まれる。

【0006】かかる可視光領域で触媒活性を有する光触媒としては、例えばCu $_2$ Oや化学式ab O_2 (a:少なくとも1種または2種以上の1価の元素から選択された金属元素、或いは1価の単一金属元素または複合金属元素、b:少なくとも1種または2種以上の3価の元素から選択された金属元素、或いは3価の単一金属元素または複合金属元素、(例)CuFe O_2)で表され、デラフォサイト(Delafossite)型の結晶構造を有する微粒子状物質からなる光触媒がある。

【0007】なお、1価の複合金属元素とは、1価の単一金属元素からなる物質の一部を1種類以上の異なる単一金属元素(1価)により置換した物質の構成元素を概念化したものであり、同様に3価の複合金属元素とは、3価の単一金属元素からなる物質の一部を1種類以上の異なる単一金属元素(3価)により置換した物質の構成元素を概念化したものである。

【0008】この光触媒は、通常の固相法により、即ち原料となる各金属元素成分の酸化物を所定組成の比率にて混合し、不活性ガス雰囲気中で焼成することにより、製造できる。或いは、この光触媒は、原料となる各金属元素成分の酸化物を所定組成の比率にて混合し、不活性ガス雰囲気中で焼成することにより、光触媒の前駆体である粒子状物質を合成した後、この前駆体を粉砕して微粒子状にすることにより製造できる。

【0009】例えば、Cuの酸化物とFeの酸化物を所 定組成の比率にて混合し、不活性ガス雰囲気中で焼成す 50 ることにより合成した光触媒の前駆体(粒子状のCuF $e\ O_2$) をさらに粉砕することにより光触媒(微粒子状の $C\ u\ F\ e\ O_2$)を製造できる。

[0010]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、Cu₂ 〇や前記化学式 a b O₂で表される粒子状または微粒子 状の物質からなる従来の光触媒は、可視光照射により水 を水素と酸素に分解する機能(触媒活性)を有するもの の、その触媒活性がかなり低いという問題点があった。

【0011】また、従来の前記光触媒には、使用時間の増大とともに触媒活性が大きく低下するという問題点があった。本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものであり、従来の光触媒よりも高い触媒活性を有し、しかも使用時間の増大に伴う触媒活性の低下を抑制することができる光触媒を提供することを目的とする。

[0012]

【課題を解決するための手段】そのため、本発明は第一に「光照射により水を分解して、水素と酸素のうち少なくとも一方を生成させる酸化物の表面の一部に、親水性またはイオン交換能を有する有機高分子を被覆してなる光触媒(請求項1)」を提供する。また、本発明は第二に「前記有機高分子が全フッ素化イオノマーであることを特徴とする請求項1記載の光触媒(請求項2)」を提供する。

【0013】また、本発明は第三に「前記有機高分子がカルボキシル基またはスルホ基(スルホン酸基)を有するフッ素樹脂であることを特徴とする請求項1記載の光触媒(請求項3)」を提供する。また、本発明は第四に「前記酸化物が一価の銅を含む酸化物であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の光触媒(請求項4)」を提供する。

【0014】また、本発明は第五に「前記酸化物が Cu_2 〇であることを特徴とする請求項4記載の光触媒(請求項5)」を提供する。また、本発明は第六に「前記酸化物が化学式 $CuMO_2$ (M:少なくとも1種または2種以上の3価の元素から選択された金属元素、或いは3価の単一金属元素または複合金属元素)で表される化合物であることを特徴とする請求項4記載の光触媒(請求項6)」を提供する。

【0015】また、本発明は第七に「前記化学式におけるMがCr,Mn,Fe,Co,Gaからなる元素群から選択された、少なくとも1種または2種以上の金属元素であるか、或いは単一金属元素または複合金属元素であることを特徴とする請求項6記載の光触媒(請求項7)」を提供する。また、本発明は第八に「粒径が0.1~10½加ソ(好ましくは、0.1~1½加)の微粒子状であることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の光触媒(請求項8)」を提供する。

[0016]

【発明の実施の形態】光触媒反応は基本的には、水中に 光触媒を懸濁させた状態で行われるが、本発明者らが鋭 50

意検討した結果、光触媒反応が進むと、生成した酸素が 次第に触媒表面に吸着して、触媒表面が吸着酸素に覆わ れ、触媒活性が低下することが判った。

4

【0017】即ち、従来の光触媒(Cu。OやCuFe 〇。など)の表面は合成後のままであり、特に表面に対 して処理は行っていないので、物質(光触媒)によって は触媒反応で生成した酸素が触媒表面に次第に吸着して 触媒活性点が減少し、その結果、時間とともに触媒活性 が低下するということが判った。例えば、Cuには酸素 を取り込みやすい性質があり、Cuの酸化物や複合酸化 物でも表面近くにCuがあれば同様の性質を示すので、 従来の光触媒の代表例であるCu₂○、CuFe○。は近 くに酸素があると、それを触媒表面に吸着してしまう。 【0018】そして、本発明者らは、親水性またはイオ ン交換能を有する有機高分子膜を光触媒表面の一部に形 成することにより、触媒表面への酸素の吸着を阻害し、 吸着酸素による触媒活性の低下を防ぐことができること を見いだした。即ち、本発明者らは、親水性またはイオ ン交換能を有する有機高分子膜が形成された光触媒表面 では酸素吸着が起こらず、また前記有機高分子膜が形成 されていない光触媒表面部分でも、周囲の表面に前記有 機高分子膜が存在することで酸素の吸着が阻害され、そ の結果、吸着酸素による触媒活性の低下を防ぐことがで きることを見いだした。

【0019】また、本発明者らは、親水性またはイオン 交換能を有する有機高分子膜を光触媒表面の一部に形成 することにより、形成しない場合よりも触媒活性を大き く向上させることができることを見いだした。そこで、 本発明(請求項1~8)にかかる光触媒は、光照射によ り水を分解して、水素と酸素のうち少なくとも一方を生 成させる酸化物の表面の一部に、親水性またはイオン交 換能を有する有機高分子を被覆してなる光触媒とした。

*【0020】そして、かかる構成を採用したので、本発明(請求項1~8)の光触媒は、従来の光触媒よりも高い触媒活性を有し、しかも使用時間の増大に伴う触媒活性の低下を抑制できるという効果を奏する。本発明において、前記有機高分子膜を光触媒表面の全面に形成しないで、その一部にのみ形成する理由は、光触媒反応が触媒表面上で起こり、有機高分子膜上では起こらないからである。

【0021】即ち、光触媒反応を起こさせるためには、 光触媒表面の少なくとも一部を露出させる必要があり、 言い換えると、露出面が少なすぎると、逆に触媒活性点 を低下させることとなり、本発明にかかる効果が減殺さ れるので、前記有機高分子膜を形成する触媒表面の割合 を適切に設定することが好ましい。かかる割合の設定 は、光触媒の重量に対する前記有機高分子の重量により 置き換えて行ってもよく、例えば、後述するナフィオン を有機高分子として用いた場合には、触媒量に対して4 ~6wt%相当のナフィオンが適当である。なお、触媒 表面に被覆するナフィオンの膜厚は、特に問題とはなら ない。

[(0.0.2.2] 本発明にかかる親水性を有する有機高分子としては、親水基である-COOH、-OH、 $-NH_2$ 、 $-NHCONH_2$ 、 $-(OCH_2CH_2)_n$ -、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-OSO_3M$ 、-O

【0023】また、本発明にかかるイオン交換能を有する有機高分子としては、イオン交換性官能基である $-SO_3$ H、-COOH、ホスホン酸基、 $-CH_2$ N † (CH_3) $_3$ C1 † 、 $-CH_2$ N † (CH_3) $_3$ C1 † 、 $-CH_2$ N † (CH_3) $_3$ C2 $_4$ H $_4$ OH \cdot C1 † 、 $-CH_2$ N(CH_3) $_2$ 、第四級7 ν モニカム基などを有する有機高分子が挙げられるが、これらに限定されるものではない。そして、これらの有機高分子の中でも、全フッ素化イオノマーを被覆した光触媒(請求項2)や、カルボキシル基(-COOH)及び/またはスルホ基(スルホン酸基 $-SO_3$ H)を有するフッ素樹脂を被覆した光触媒(請求項3)の場合に前記効果が特に大きく、しかもその光触媒は、耐薬品性、耐酸化分解性、耐還元分解性に優れるので好ましい。

【0024】本発明にかかる全フッ素化イオノマーとしては、以下の化学式- $((CF_2CF_2)x-(CF_2CF)y)$ - $((OCH_2CFCF_3)m-O-(CF_2)n-X$ (m=0,1、 $n=1\sim5$ 、 $X:-COOH,-SO_3H,及びこれらの誘導体)で表される有機高分子が挙げられる。具体的には例えば、デュポン製の<math>^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$

【0025】このナフィオン及びその改良品は、全フッ素化イオノマー(請求項2)や、カルボキシル基(-C00 H)及び/またはスルホ基(スルホン酸基-S0₃H)を有するフッ素樹脂(請求項3)の代表例である。ナフィオン及びその改良品は、耐薬品性、耐酸化分解性、耐還元分解性に優れているので、光触媒反応の実験のように長時間水中に浸されても劣化することがなく、また光触媒反応により生じたホール(正孔)やエレクトロン(電子)によって劣化することもない。

【0026】また、ナフィオン及びその改良品は親水性高分子であるので、疎水性高分子とは違って、水をはじくということがなく、反応物質である水を触媒表面上に取り込むことができる。即ち、有機高分子は前記親水基を導入しやすく、また親水性を有する有機高分子は、水やアルコール等の溶媒に溶けやすく、溶液状態にして光触媒の表面にコート(被覆)するのが容易であるので好ましい。

【0027】なお、無機物質を用いた場合にも、本発明 にかかる有機高分子と同様の効果が得られる可能性はあ 50

るが、触媒表面へコートするには非常に手間がかかり、 コートしたとしても、コート物質を触媒表面上に固定す るための新たな工程が必要となる。本発明にかかる光触 媒表面への有機高分子の被覆は、酸素を吸着しやすい酸 化物により構成される光触媒(例えば、一価の銅を含む 酸化物により構成される光触媒(請求項4)やP型半導 体の酸化物により構成される光触媒)に対して特に有効 である。

【0028】かかる一価の銅を含む酸化物としては、例えば、Cu₂O(請求項5)や化学式CuMO₂(M:少なくとも1種または2種以上の3価の元素から選択された金属元素、或いは3価の単一金属元素または複合金属元素(請求項6)が挙げられる。ここで、3価の複合金属元素とは、3価の単一金属元素からなる物質の一部を1種類以上の異なる単一金属元素(3価)により置換した物質の構成元素を概念化したものである。

[0029] この化学式CuMO2で表される化合物により構成される光触媒は、可視光照射により水を分解して、水素と酸素の両方を同時に生成させることができる。このように、水素と酸素の両方を同時に生成させることができる光触媒においては、光照射により生成されたホール(正孔)とエレクトロン(電子)がそれぞれ有効に水の分解反応に関与するので、触媒寿命や触媒活性の低下が起こりにくく、触媒機能の安定性が良好となるので好ましい。

【0030】また、前記化学式におけるMとしては、Cr,Mn,Fe,Co,Gaからなる元素群から選択された、少なくとも1種または2種以上の金属元素か、或いは単一金属元素または複合金属元素(請求項7)が挙げられる。本発明にかかる光触媒の形状は、可視光を有効に利用できるように、表面積の大きな微粒子(微粒子サイズ0.1~10シクロン)とすることが好ましく、特に好ましい微粒子サイズは0.1~1シクロンである(請求項8)。

【0031】かかる微粒子サイズの光触媒は、粒子状の光触媒前駆体をボールミルや遊星ミルで粉砕して微粒子化することにより得ることができる。なお、助触媒(例えばPt、NiO等)の担持等、光触媒の製造において一般的に使用される修飾を本発明にかかる光触媒についても行うことができる。さらに、本発明にかかる水分解反応を行う際に使用する水は純水に限らず、炭酸塩や炭酸水素塩等の塩類を混ぜた水を使用してもよい。或いは、アルコールや銀イオン等の犠牲試薬を使用してもよい。

【0032】本発明の光触媒は、水の分解反応だけでなく、他の化学反応(例えば、有機物の分解反応や貴金属イオンの還元反応)にも適用可能である。以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0033]

【実施例1】本実施例の光触媒は、粒径10μm以下の

10

微粒子状酸化物(Cu_2O)の表面の一部に、親水性及びイオン交換能を有する有機高分子である前記ナフィオンを被覆してなる光触媒であり、可視光傾域で触媒活性を有する。

(1) 本実施例の光触媒を製造する方法

以下に示す方法により、粒径 10μ m以下の微粒子状C u_2O の表面にナフィオンをまだら状にコート(被覆)した。この際、できる限り均一な(Cu_2O 表面の全体に分布する)まだら状のコートとなるように、ナフィオンを一度にコートせず、2回に分けて Cu_2O の表面にコートした。

【0034】まず、微粒子状の Cu_2O を0.5g、ナフィオンを0.01g採取し、これらにイソプロピルアルコール15m1を加えた後、ロータリーエバポレーターで試料(微粒子状 Cu_2O の表面にナフィオンがまだら状に被覆されたもの)が乾燥するまで減圧した。次に、得られた乾燥試料にナフィオン0.01gとイソプロピルアルコール15m1を加えた後、ロータリーエバポレーターで試料が乾燥するまで減圧することにより、本実施例の光触媒を製造した。

【0035】なお、本実施例では、微粒子状 Cu_2O に対して4wt%相当のナフィオンをまだら状にコートしたことになる。

(2) 触媒活性の評価

製造した光触媒の触媒活性の評価は、閉鎖循環系触媒反応装置を使用し、以下に示すように、反応溶液として純水を用いて水素及び酸素を生成させることにより行った。

【0036】まず、製造した光触媒0.5gを純水300ml中に入れて、マグネチックスターラーで攪拌しながら外部から光を照射した。この際、光源としての500Wキセノンランプと、パイレックスガラス製の反応管を用いた。また、フィルターにより波長460nm以下の光をカットして光照射を行なった。次に、生成した水素、酸素の測定(検出及び定量)をガスクロマトグラフィーにより行った。測定の結果、水素及び酸素の発生が認められ、触媒活性は水素:14.8μmol/h、酸素7.4μmol/hであった。

【0037】比較のために、ナフィオンをコートしていない微粒子状C u₂O(従来の光触媒)についてその触媒活性を測定したところ、水素:1.0μmol/h、酸素:0.5μmol/hであった。即ち、本実施例の光触媒は、従来の光触媒よりも可視光領域でかなり高い触媒活性を有することが確認された。

【0038】また、本実施例の光触媒と従来の光触媒について、使用に伴う触媒活性の低下を評価したところ、従来の光触媒と比較して本実施例の光触媒は、使用時間の増大に伴う触媒活性の低下が著しく小さいことが確認された。

[0039]

【実施例2】本実施例の光触媒は、粒径10μm以下の 微粒子状酸化物(CuFeO₂)の表面の一部に、親水 性及びイオン交換能を有する有機高分子である前記ナフィオンを被覆してなる光触媒であり、可視光領域で触媒 活性を有する。

(1) 本実施例の光触媒を製造する方法

まず、 Cu_2O と Fe_2O_3 を所定組成の比率にて混合し、不活性ガス雰囲気中で焼成することにより(固相法)、光触媒の前駆体(粒子状の $CuFeO_X$)を合成した。

【0040】ここで、 Cu_2O については合成中に揮発することを考慮し、理論量(化学量論比による量: 2.36g)のほぼ10%増しで調合した。即ち、 Cu_2O : 2.60g、 Fe_2O_3 : 2.64gをそれぞれ秤量し、アルミナボートに入れて、窒素雰囲気中で1050C、10時間の焼成を行った。その後、合成した前駆体を乳鉢で粒径 10μ m以下の微粒子に粉砕することにより、微粒子状の $CuFeO_2$ を製造した。

【0041】次に、以下に示す方法により、微粒子状C $uFeO_2$ の表面にナフィオンをまだら状にコートした。この際、できる限り均一な($CuFeO_2$ 表面の全体に分布する)まだら状のコートとなるように、ナフィオンを一度にコートせず、2 回に分けて $CuFeO_2$ の表面にコートした。まず、微粒子状の $CuFeO_2$ を0.5g、ナフィオンを0.01g採取し、これらにイソプロピルアルコール15m1を加えた後、ロータリーエバポレーターで試料(微粒子状 $CuFeO_2$ の表面にナフィオンがまだら状に被覆されたもの)が乾燥するまで減圧した。

【0042】次に、得られた乾燥試料にナフィオン0.01 gとイソプロピルアルコール15 mlを加えた後、ロータリーエバポレーターで試料が乾燥するまで減圧することにより、本実施例の光触媒を製造した。なお、本実施例では、微粒子状 $CuFeO_2$ に対して4 wt %相当のナフィオンをまだら状にコートしたことになる。

(2) 触媒活性の評価

実施例1と同様にして触媒活性の評価を行ったところ、本実施例の光触媒は、従来の光触媒(ナフィオンを被覆していない微粒子状 $CuFeO_2$)よりも可視光領域でかなり高い触媒活性を有することと、使用時間の増大に伴う触媒活性の低下が著しく小さいことが確認された。【0043】なお、粒径 10μ m以下の微粒子状の $CuGaO_2$ 、 $CuCrO_2$ 、 $CuMnO_2$ 、 $CuCoO_2$ の各表面にナフィオンをまだら状に被覆してなる各光触媒についても同様に製造して、得られた各光触媒をそれぞれ評価したところ、従来の光触媒(ナフィオンを被覆していないもの)よりも可視光領域でかなり高い触媒活性を有することと、使用時間の増大に伴う触媒活性の低下が著しく小さいことが確認された。

[0044]

【発明の効果】以上説明した通り、本発明(請求項1~8)の光触媒は、従来の光触媒よりも高い触媒活性を有し、しかも使用時間の増大に伴う触媒活性の低下を抑制できるという効果を奏する。本発明にかかる有機高分子を全フッ素化イオノマーを被覆した光触媒(請求項2)や、カルボキシル基(-COOH)及び/またはスルホ基(スルホン酸基-SO₃H)を有するフッ素樹脂を被覆した光触媒(請求項3)とすると、前記効果が特に大きくなり、しかもその光触媒は、耐薬品性、耐酸化分解性、耐還元分解性に優れる。

9

【0045】本発明にかかる光触媒表面への有機高分子の被覆は、酸素を吸着しやすい酸化物により構成される光触媒(例えば、一価の銅を含む酸化物により構成される光触媒(請求項4)やP型半導体の酸化物により構成される光触媒)に対して特に有効である。例えば、Cu20(請求項5)や化学式CuMO2(M:3価の元素から選択された単一金属元素または複合金属元素)で表される化合物(請求項6)に対して本発明は特に有効である。

【0.0.4.6】また、前記化学式におけるMとしては、例えば、C.r,M.r,F.e,C.o,G.aからなる元素群から選択された単一金属元素または複合金属元素(請求項7)が挙げられ、これらの場合について本発明は特に有効である。本発明にかかる化学式 $C.uMO_2$ で表される化合物により構成される光触媒は、可視光照射により水を分解して、水素と酸素の両方を同時に生成させることができる。

【0047】このように、水素と酸素の両方を同時に生 成させることができる光触媒においては、光照射により 生成されたホール(正孔)とエレクトロン(電子)がそれぞれ有効に水の分解反応に関与するので、触媒寿命や 触媒活性の低下が起こりにくく、触媒機能の安定性が良 好となる。本発明の光触媒(微粒子状物質)の形状を粒 径0.1~10ミクロン(好ましくは、0.1~1ミクロン)の微粒子状 とすると、光触媒の表面積が大きくなって、照射される 可視光を有効に利用することができる(請求項8)。 以上

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

// B O 1 J 37/02 1 O 1

FI C04B 35/00

K

(72) 発明者 原 享和

神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工 業大学資源化学研究所内





PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11221471 A

(43) Date of publication of application: 17 . 08 . 99

(51) Int. CI

B01J 35/02 B01J 33/00 C01G 3/02 C04B 35/45 // B01J 37/02

(21) Application number: 10026121

(22) Date of filing: 06 . 02 . 98

(71) Applicant:

NIKON CORP

(72) Inventor:

SHINOHARA KIYOAKI TANAKA AKIRA DOUMEN KAZUNARI HARA TAKAKAZU

(54) PHOTOCATALYST

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the decrease in catalytic activity accompanied by the increase in used hours, by covering a part of the surface of an oxide, by which water is decomposed at light irradiation to generate at least one of hydrogen and oxygen, with an organic polymer having a hydrophilic nature or an ion exchange capacity.

SOLUTION: A part of the surface of an oxide, by which water is decomposed at light irradiation to generate at

least one of hydrogen and oxygen, is covered with an organic polymer having a hydrophilic nature or an ion exchange capacity. Thereby, the adsorption of oxygen to the surface of a catalyst is blocked to prevent the decrease in catalytic activity caused by adsorption oxygen. As the organic polymer to be used, a fully fluorinated ionomer is desirable, and a fluororesin having carboxyl group or sulfo group (sulfone group) can be used. As the oxide to be used, an oxide containing monovalent copper, preferably Cu₂O, is used.

COPYRIGHT: (C)1999, JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-221471

(43)公開日 平成11年(1999)8月17日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号		FΙ				
B 0 1 J	35/02	W707711-2		B01J	35/02		J	
БОТЭ	337 VL				·		Н	
	33/00				33/00		С	
C 0 1 G	3/02			C 0 1 G	3/02			
C 0 4 B				B 0 1 J	37/02		101C	
CO4B	33/40		審査請求	未請求 請求	項の数8	OL	(全 6 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号		特顧平 10-26121	(71) 出願人	00000	4112			
, , ,	-			1	株式会	社ニコ	ン	
(22)出願日		平成10年(1998) 2月6日		東京都千代田区丸の内3丁目2番3号				目2番3号
(- , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,				(72)発明者	篠原	清晃		
					東京都	F千代田	区丸の内3丁	目2番3号 株
				i	式会社	Lニコン	内	
				(72)発明者				
					東京都	8千代田	区丸の内3丁	目2番3号 株
					式会社	tニコン	内	
				(72)発明者				
					神奈川	県横浜	市緑区長津田	町4259 東京工
				7	業大学	卢資源化	学研究所内	
								最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒

(57)【要約】

【課題】 従来の光触媒よりも高い触媒活性を有し、しかも使用時間の増大に伴う触媒活性の低下を抑制することができる光触媒を提供すること。

【解決手段】 光照射により水を分解して、水素と酸素のうち少なくとも一方を生成させる酸化物の表面の一部に、親水性またはイオン交換能を有する有機高分子を被覆してなる光触媒

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光照射により水を分解して、水素と酸素 のうちはなべたとも一方を生成させる酸化物の占面の一部 に、親木性またはイオン交換能を有する有機高分子を被 覆してなる光触媒

【請求項:】 前記有機高分子が全て一素化イオノニー である。自今特徴とする請求項1記載の光触媒。

【請封頂3】 前記有機高分子がカルコギしル基まだは スル玉基(スルボン酸基)を有する!1 ~素樹脂であるこ とを特徴とする請求項1記載の光触媒。

【請未項4】 前記酸化物が一価の鋼を含む酸化物であ ることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の光 触媒

【請求項5】 前記酸化物かCu₂Oであることを特徴 とする請求項す記載の光触媒。

【請求項6】 前記酸化物が化学式C n MO (M:少 なことも工種または2種以上の3個の元素がら選択され た全属元素、或いは3価の単一全属元素または複合金属 元素)で表される化合物であることを特徴とする請求項 4記載の光触媒。

【請求項7】 前記化学式におけるMかCr, Mn, F e, Co, Gaからなる元素群から選択された、少なくと 4.1種または2種以上の金属元素であるか、或いは単一 金属元素または復合金属元素であることを特徴とする請 末項ら記載の光触媒。

【請求項8】 粒径が0.1~10 つ (好まし)は、0.1~ TT:) り微粒子状であることを特徴とする請求項1~ 7ついずれかに記載の光触媒。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、光照射により水を 分解して、水素と酸素のうち少なくとも(方を生成させ) る光触媒に関するものである。

[0002]

【従来の技術】現在、エネルギー顔としては主じして、 石油や石炭等の化石燃料と原子力エネルキーが用いられ ている。しかし、化石燃料は、その埋蔵量が有限でもり 枯渇が問題視されている。また、化石燃料は、燃焼させ た際に「酸化烷素」毫素酸化物、硫黄酸化物等を排出。 し、その結果、『酸化炭素は地球の温暖化をもたら』、 毫素酸化物や硫黄酸化物は怎気中の水分と反応して硝酸 や硫酸を生成して酸性由となり、地球環境の破壊をもた あしている

【0003】また、新しいエオルギー原でも5原子り年 スルギーを利用する。原子力発電 戸実用化されている。 **ぶ」戻言性や廃棄物処理等の問題を抱えている。こりよ** うた状況の下で、よれルギー資源枯渇や地は環境破壊の 問題を解決する一つの方法として、 ケニー: なエネルギ 源でもる水素の利用が注目されている。水素は燃焼さ。 せても水にならだけであり、環境汚染を引き起こさな。

い。なお、この水素を発生させるために、化石桝料等を 用いたのでは意味がないことは言うまでもない。

【0004】理蔵量が有限である化石煙料に対して、大 陽光は無尺蔵にあり、水も地球には大量にある。そこ で、大隅光のエネルギーを利用して水を分解することに より水本を生成すれば、面記の各問題を解析することば できる。辛二に、大陽光のエマルギーを利用して水を分 解する手段の ニュとして水分解用の光触媒がある。 光触 媒は一種の下導体であり、そのでに下キャーでは1月のに - ネルギーを吸収すると、ホール(正乳)とエジクトロン (電子) を生成し、ホースが水を酸化して酸素を生成。 1、エンクトロンが水を還元して水素を生成する機能を 有する。

【0005】ところで、地表で得られる太陽光は、改長 5.0 Onm付近にヒークを持つスペクトル分布を示す。ま た。その分布割合は、紫外線領域(波長400nm未満) が約5%、可観光領域(波長100mil/上、750mm 杆 満)が約43%。赤外襷領域(皮長750m以上)が約 5.2%である。そのため、太陽光を効率良く利用するた 20 めには、ハントギャップのエネルギーが前記分布割合が 大きい可視光領域以上(波長400mm以上) ひ光エネル キーに相当する光触媒(可視光領域で触媒活性を有する 光触媒) か望まれる

【0006】かかる可視光領域で触媒活性を有する光触 媒としては、例えばC u Oや化学式a b O (a:少な 1.とも1種または2種以上の1価の元素から選択された 金属元素、或いは1価の申じ金属元素または復合金属元 素、b:生なくとも1種または2種以上の3価の元素の ら選択された金属元素、或いは3価の単一金属元素また 30 は複合金属元素、(例) CuFeO。) で表され、デラ フォサイト (Delafossite) 型の結晶構造を有する微粒 子状物質がこたら光触媒がある。

【0007】なお、1価の複合金属元素とは、1価の単。 ·金属元素からなる物質の一部を1種類以上の異なる甲 一金属元素 (1価) により置換した物質の構成元素を概 念化したものであり、同様に3価の複合金属元素とは、 3価の重に金属元素からたる物質の一部を1種類は上の 異たる単一全属元素(3価)により置換した物質の構成 元素を概念化したものである。

【0008】こり光触媒は、通常の周相法により、即ち 原料となる各金属元素成分の酸化物を所定組成り比当に で混合し、不活性ガス雰囲気中で焼成することにより、 製造できる。或いは、この光触媒は、原料となる各条属 元素成分の酸化物を所定組成の比率にて混合し、不活性 ガス雰囲気中で廃成することにより、光触媒の前駆体で もら粒子状物質を合成した後、こり前駆体を粉砕して微 枕子状にすることにより製造できる。

【0009】例とは、Cuカ酸化物でFeカ酸化物を所 定組成り比量にて混合し、不活性ガス雰囲気中で焼成す | 50 || うことにより合成した光触媒の前駆体(粒子枕つCuF

3

e O)をさらに粉砕することにより光触媒(農粒子状 のC u F v O)を製造できる

[0010]

【発明が解決しようとする課題】 いしたがら、CuOペー に住分式 abO で表される粒子状または微粒子状の物質からなる逆素の光触媒は、可視光昭射により水を水墨と酵素に分解する機能(触媒活性)を有するものの、その触媒活性がかなり低いという問題点があった。

【0011】また、従来の前記光触媒には、使用時間の増大とともに触媒活性が大き、低圧するという問題点があった。本発明は、かから問題点に鑑みてなされたものであり、従来の光触媒よりも高い触媒活性を有し、しかも使用時間の増大に伴う触媒活性の低于を抑制することができる光触媒を提供することを目的とする。

[0012]

【課題を解決するための手段】そのため、本範期は第一に「光照射により水を分解して、水素と酸素のうち少な、とも、方を生成させる酸化物の表面の一部に、親水性またはイナニ交換能を有する有機高分子を被覆してなる光触媒(請水項1)」を提供する。また、本発明は第二 20に「前記有機高分子が全つ、素化イオーマーであることを特徴とする請求項1記載の光触媒(請求項2)」を提供する。

【0013】また、本を明は第二に「前記有機高分子がカルボキ」が基またはスルボ基(スルボン酸基)を有するコッ素樹脂であることを特徴とする清水項1記載の光触媒(清水項3)と全提供する。また、本発明は第四に「前記酸化物が一価の銅を含む酸化物であることを特徴とする請水項1~3のパブれかに記載の光触媒(請水項4)」を提供する。

【0014】また、本絶明は第五に「前記酸化物かCuOでもることを特徴とする請求項4記載の光触媒(請求項5)」を提供する。また、本発明は第六に「前記酸化物が化学式CuMO(M:少なくとも1種または2種以上の3価の電子を属立素から選択された金属元素、或いは3価の電子を属立素または複合金属元素)で表される化合物であることを特徴とする請求項4記載の光触媒(請求項6)」を提供する

【0015】また、水発明は第七に「前記化学式におけるMがCで、Mn、Fe、Co、Gaからなる元素群から選択された、小な主とも1種または2種以上の企属元素であるか、或いは単一発属元素または複合全属元素であることを特徴とする請求項6記載の光触媒(請求項7)を提供する。また、水発明は第八に「粒径が0.1~10 = (好ましく)に、0.1~日 =)の微粒子状であることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の光触媒(請求項8) を提供する

[0016]

【発明の実施の形態】光触媒及応は基本的には、水中に を有機高分子として用いた場合には、触媒量に対して4 光触媒を懸濁させた状態で行われるが、本発明者もが第 50 ~6 w t %相当のナフィナンが適当でもる。なお、触媒

意検討した結果、光触媒反応が進むと、生成した酸素が 次第に触媒表面に吸着して、触媒表面が吸着酸素に数われ、触媒活性が低下することが制った。

【0017】即ち、従来の光触媒(Cu OやCuFe ロ.など)の表面は合成後のままであり、特に表面に対 1 て処理は存っていないので、物質(先触媒)によって は無媒反応で生成した酸素が無媒素面に次第に吸着して 触媒活性点が減少し、その結果、時間とともに触媒活性 が低下するということが判った。例えば、Cuには酸素 |を取り込みべつい性質があり、C ロの酸化物や複合酸化 物でも表面近くにじゅかあれば同様の性質を示すので、 従来の光触媒の代表例であるじゅ O、CuFeO は近 しに酸素があると、それを触媒表面に吸着してしまう。 【0018】モレて、本発明者らは、親水性または子オ ン変換能を有する有機高分子膜を光触媒表面の一部に形 成することにより、触媒表面一の酸素の吸着を阻害し、 吸着酸素による触媒活性の低下を防じてとがてきること を見いたした。即ち、本発明者らは、親水性または**く**で **ン実換能を有する有機高分子膜が形成された光触媒計面** では酸素吸着が起こらず、また前記有機高分子膜が形成 されていない光触媒表面部分でも、周囲の表面に前記有 機高分子膜が存在することで酸素の吸着が阻害され、デ の結果、吸着酸素による触媒活性の低下を防じことがで さることを見いたした

【0019】また、本発明者には、親水性またはイナン 実換能を有する有機高分子膜を光触媒表面の一部に形成 することにより、形成しない場合よりも触媒活性を大き 、向上させることができることを見いたした。そこで、 本発明(請求項1~8)にかかる光触媒は、光照射により水を分解して、水素と酸素のうち少なくとも一方を生成させる酸化物の表面の一部に、親水性またはイナン関 機能を有する有機高分子を被覆してなる光触媒とした。

【0020】そして、かかる構成を採用したので、本館明(請求項1~8)の光触媒は、従来の光触媒よりも高い無媒活性を有し、しかも使用時間の増大に伴う触媒活性の低下を抑制できるという効果を参する。本発明において、前記有機高分子膜を光触媒表面で全面に形成した。いて、その一部にのみ形成する理由は、光触媒反応が触媒表面上で起こり、有機高分子膜上では起こいないからである。

【0021】即り、无触媒反応を起こさせるためには、 光触媒表面の少なくとも一部有露出させる必要があり、 言い換えると、露出面が少なすぎると、逆に触媒活性点 を低下させることとなり、本範則にかかる効果が減役されるかで、前記有機高分子膜を形成する触媒表面が割合 を適切に設定することが好ました。かかる割合り設定 は、光触媒の重量に対する可記有機高分子の重量により 置き極えて行ってもより、例えば、夜速するナジィオに を有機高分子として用いた場合には、触媒量に対して4 ~6wt%相当のナフィオンが適当である。なお、触媒

表面に被覆するナツェオンの膜厚は、特に問題とはなら 1261

【0028】土発明にかかる親木性を有する有機高分子 テしては、親水基である・COOH、 OH、 NH。、 NHCONH 。 (OCH.CH.) , SO.H. SO.M. OSO.H. ~OSO.M. COO M. NRA (M: アルカー全属または NHA、R: アルキル 基、X:ニロケン1、 トイニン酸基、第四級ペニジ基本 どを有する有機高分子が全けられるが、これらに限定さ れらものではない。

【0023】また、本発明にかかるイオン交換能を有す。 る有機高分子としては、イナン交換性官能基である SO。 H、-COOH、オスホン酸基、-CHN (CH) gCl 、-CHN (CH a),C.H.OH・CIT、 -CHA(CH) 、第四級こむ分基などを 有する有機高分子が挙げられるが、これらに限定される ものではない。そして、これらの有機高分子の中でも、 全ツー素化イナノバーを被覆した光触媒(請求項2) や、カルボキテル基 (COOH) 及び またはスルゴ基 (スルボン酸基-SOH) を有するコー素樹脂を被覆した 光触媒(請求項3)の場合に前記効果が特に大きく、し かもその光触媒は、耐葉品性、耐酸化分解性、耐造元分 20 解性に優わるりで好ましい。

【0024】本発明にかかる全コッ素化イオフマーとし では、JAFの化学式 (ACECHOX ACECEDY) = C (OCEC FCF) m=0+(CF) n=X (m+0, 1, n+1 \sim 5, X : =COOH, =S O.H. 及びこれらの誘導体) て裏される有機高分子が挙げ られる。具体的には例えば、デュガン製力とではでき 酸誘導体(RTOCECE) CE) xoCE CE SO.N.a(簡品名サーク ィオン、Rf: (1)素化した炭化水素基) や、これの改良 品(これが、だ、酸またはその誘導体、ペールが2に 酸 またはその誘導体の一部につい、酸基またはその誘導体 を導入したもの) か好ましい。

【0025】このナフィオに及びその改良品は、全て2 素化・オフマー(請求項2)や、カルボキシル基(-C00 H) 及び。またはスルボ基 (スルボン酸基 SO.H) を有す。 5.7 (素樹脂 (請水項3)の代表例である。ナフィオン 及びその改良品は、耐薬品性、耐酸化分解性、耐還元分 解性に優れている小で、光触媒反応の実験のように長時 間水中に浸されてもも化することがなり、また光触媒反 応により生したポース (礼孔) ベルレクトロン (電子) によって肉化することもない。

【0026】また、ナビネナに及びその改良品は親水性 高分子でもるりで、疎水性高分子とは違って、水をはじ ということがなり、反応物質でもる木を触媒表面上に 取り心わことができる。即ち、有機高分子は前記観水基 を導入しやすで、また親水性を有する有機高分子は、水 やアルコール等の溶媒に溶けやす。、溶液状態にして光 触媒の表面にコート (波覆) する 5 2 高易である 5 で好

【0027】なお、無機物質を用いた場合にも、本発明。 にいかる有機高分子と同様の効果が得られる可能性はあっる0。

るが、触媒表面ペコー!するには非常に手間がかがり、 コートしたとしても、ニー!物質を触媒表面上に固定す ろための新たな工程が記要となる。本発明にかかる光触。 媒去面への有機高分子の被覆は、酸麦を吸着してに1覧 化物により構成される光触媒(例えば、一価の鋼を完けた 酸化物により構成される光触媒(清末項4)やP型半原 体の酸化物により構成される光触媒) に対して特に有効 てわら

【0028】かかる一価の銅を含む酸化物としては、例 えば、Cu2O(請求項5)や化学式CuMO(M:す なくとも1種または2種以上の3価の元素から選択され た金属元素、或いは3価の単一金属元素または複合金属。 元素(請求項号)が挙げられる。ここで、3価の復合金 属元素とは、3価の単一金属元素からなる物質の一部を 1種類以上の異なる単一金属元素(3価)により置換。 た物質の構成元素を概念化したものである。

【O O 2 9】 この化学式 C u M O であされる化合物に 上り構成される光触媒は、可視光照射により水を分解し て、水素と酸素の両方を同時に生成させることかでき る。このように、水素と酸素の両方を同時に生成させる ことができる光触媒においては、光照射により生成され たボール (正孔) とエングトロン (電子) がそれぞれ有 助に水の分解反応に関与するので、触媒寿命や触媒活性 の低下が起こりに、1、触媒機能の安定性が良好となる ので好ましい。

【0030】また、前記化学式におけるMとしては、O r,Mn,Fe,Co,Gaからなる元素群から選択され た、少なくとも1種または2種は上の金属元素が、或い は単一金属元素または復合金属元素(請求項で)が学げ おれる 本発明にかかる光触媒の形状は、可視光を有効 に利用できるように、表面積の大きな微粒子(微粒子サ イズ0.1~10~20 とすることか好まして、特に好まし い微粒子サイズは0.1~1 ~ である (請求項8)

【0031】かかる微粒子サイズの光触媒は、粒子状や 光触媒前駆体を主ールミルや遊星ミルで粉砕して微粒子 化することにより得ることができる。なお、助触媒(例 テばPェ、NiO等)の担持等、光触媒の製造において 一般的に使用される修飾を本発明にかいる光触媒につい でも行うことができる。さらに、木を明にかかる水分解 40 - 反応を行う際に使用する水は純水に限らず、炭酸塩や炭 酸水素塩等の塩類を混ぜた水を使用してもよい。或い は、アルコールや銀イナに降り犠牲試基を使用してもよ

【0032】本を明の光触媒は、水り分解反応だけでな 1、他の化学反応(例えば、有機物の分解反応や貴金属 イナ: ^ / - 湿元反応)にも適用可能である。以下、実施例 により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに 限定されるものではない。

[0033]

【実施例1】 4実施例の光触媒は、粒径10μm以下の

7

微粒子状酸化物(C u,O)の表面の一部に、親本性及 ロチナ: 交換能を有する有機高分子である前記サフェオーを被殺してなる无触媒であり、可視光領域で触媒活性 を有する

(1)本写施例の光触媒を製造する方法。

は下にかけ方法により、粒径10μmは下の微粒子状で π.Oの表面にサファインをまだら状にユート(被覆) たたっての軽、できる限り均一点(Cu.O表面の全体 に分面する)またら状のコートとなるように、サファボ まを一度にコートせず、2回に分けてCu₂Oの表面に コートした

【0034】ます、微粒子状のCn₂Oを0、5g、ナファオンを0、01g採取し、これらにイソフロヒルアルコール15mlを加えた後、ロータリーエトボレータ、で試料(微粒子状Cn₂Oの表面にナフィオンがまだら赴に被覆されたもの)が乾燥するまで減圧した。次に、得られた乾燥試料にナフィオンの、01g点イファロヒルアルコール15mlを加えた後、ロータリーエバコンーターで試料が乾燥するまで減圧することにより、本害施例の光触媒を製造した。

【0035】なお、水実施例では、微粒子状で u₂Oに 対してすw t %相当のナフィオンをまたら状にコートし たことになる。

(2) 触媒活性の評価

製造した光触媒の触媒活性の評価は、閉鎖循環系触媒反応装置を使用し、ロドに示すように、反応溶液として純水を用いて水素及の酸素を生成させることにより行った。

【0036】ます、製造した光触媒の、5gを純水300m1中に入れて、マクネチックスターラーで機性しなから外部から光を照射した。この際、光源としての500Wキセノンランフと、ハイシックスカラス製の反応管を用いた。また、ファルターにより改長460nm以下の光をカットして光照射を行なった。次に、生成した水本、酸素の側定(検出及び定量)をガスクロマトグラフィーにより行った。側定の結果、水素及び酸素の発生が認められ、触媒活性は水素:14.8μmol/h、酸率7.4μmol/hであった。

【0038】また、本実施例の光触媒と逆来の光触媒について、使用に伴う触媒活件の低工を評価したとこう。 逆来り光触媒と比較してお実施例の光触媒は、使用時間 の増大に伴う触媒活性の低下が若し、小さいことが確認 された

[0039]

【実施例2】。化実施例の光触媒は、粒径10μm以下の微粒子状酸化物(CuFeO。)の表面の一部に、親生性及さイナー交換能を有する有機高分子である面記サイチナーを被覆してなる光触媒であり、可視光領域で触媒活性を有する

(1) 料寒施例の光触媒を製造する方法

まず、C a O とドゥ O を所定組成の比率にて混合し、不活性ガス雰囲気中で廃成することにより(問相法)、光触媒の前駆体(粒子状のC a F ゃ O 。)を含成した。

【0.040】ここで、C.u.Oについては含成中に揮発することを考慮し、理論量(化学基論比による量:2.36g)のほほ1.0%増して調合した。即ち、C.u.O: 2.60g、F.v.O: 2.64gをそれぞれ種量し、アルペナポートに入れて、窒素雰囲気中で1.050 C、1.0時間の廃成を行った。その後、合成した前駆体を乳鉢で粒径 1.0μ m以上の微粒子に物砕することにより、微粒子状の0.04FeO.を製造した

【 0 0 4 1 】 次に、以下に示す方法により、微粒子状C u F e O₂の表面にナフィオンをまだら状にコートした。この際、できる限り均。な(C u F e O₂表面の主体に分布する)まだら状のコートとなるように、サフィオンを一度にコートせず、2回に分けてC u F e O₂の表面にコートした。まず、微粒子状のC u F e O₂の表面にコートした。まず、微粒子状のC u F e O₂の表面にコートした。まず、微粒子状のC u F e O₂の表面にインプロピルブルコール 1 5 m L を加えた後、ロータニーエニポレーターで試料(微粒子状C u F e O₂の表面にナフェオンのまだら状に被覆されたもの)が乾燥するまで減圧した。

【0042】次に、得られた乾燥試料にナフィオンロ・01束とイフプロピルアルロール15mlを加えた後、ロークリーエ・ボレーターで試料が乾燥するまで減圧することにより、水実施例の光触媒を製造した。なお、本実施例では、微粒子状でロトeO。に対して4wt%相当のナフィオンをまだら状にコートしたことになる。(2) 触媒活性の評価

【0043】なお、粒径10μm法下り微粒子状力CuGaO。CuCrO、CuMnO。CuCoO。り管表面にナフェインをまだられに波覆してなら各光触媒についても同様に製造して、得られた各光触媒をそれぞれ評価したとこう。従来の光触媒(ナフィナンを被覆していないもの)よりも可視光領域でかなり高い触媒活性を有することと、使用時間も増大に伴う触媒活性の低下が著も「小さいことが確認された

50 [0044]

G .

【発明の効果】以上説明した通り、本発明(請求項1~8)の光触媒は、逆玉の光触媒よりも高い触媒活性を有し、こかも使用時間の増大に住う触媒活性の低手を抑制できるという効果を奏する。本発明にかかる有機高分子を全ノッ素化イナーニーを被殺した光触媒(請求項2)や、カルボギンル基(COOH)及びノまたはスルナ基(スルホン酸基-SO。用)を有するフィ素樹脂を被覆した光触媒(請求項3)とすると、前記効果が特に大き、なり、しかもその光触媒は、耐薬品件、耐酸化分解性、耐選元分解性に優れる。

【0045】本発明にかかる光触媒表面への有機高分子の被覆は、酸素を吸着しやすい酸化物により構成される光触媒(例えば、一価の銅を含む酸化物により構成される光触媒(請求項4)やP型半導体の酸化物により構成される光触媒)に対して特に有効である。例えば、CuO(請求項5)や化学式CuMO(M:3価の元素から選択された車・金属元素または復合金属元素)で表される化合物(請求項6)に対して本発明は特に有効である。

*【0046】また、前記化学式におけるMとしては、例 之ば、Cr,Mn,Fe,Co,Guからなる元素群から選 択された単一金属元素または復合金属元素(請求項7) が挙げられ、これらの場合について本発明は特に有効で ある。本発明にかかる化学式CuMOで表される化合 物により構成される光触媒は、可視光照射により水等分 解して、水素と酸素の両方を同時に生成させることかで きる。

10

【0047】このように、水素と酸素の両方を同時に生 成させることができる光触媒においては、光照射により 生成されたホール(正孔)とエレクトロン(電子)がそ れぞれ有効に水の分解反応に関与するので、触媒寿命や 触媒活性の低下が起こりにくく、触媒機能の安定性が良 好となる。本発明の光触媒(微粒子状物質)の形状を粒 径0.1~10(コン(好ましくは、0.1~日カン)の微粒子状 とすると、光触媒の表面積が大きくなって、照射される 可視光を有効に利用することができる(請求項8)。 以上

フコントペー. の続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

/ B O 1 J 37 '02

1 0 1

FΙ

C 0 4 B 35/00

K

(72) 発明者 原 享和